

(19) 日本国特許庁 (J P)

## (12) 公表特許公報 (A)

(11) 特許出願公表番号

特表2002-533742

(P2002-533742A)

(43) 公表日 平成14年10月8日 (2002. 10. 8)

(51) Int.Cl. <sup>7</sup>	識別記号	F I	テーマコード (参考)	
G 0 2 B	1/04	G 0 2 B	1/04	2 H 0 4 9
	5/30		5/30	2 H 0 9 1
G 0 2 F	1/1335	G 0 2 F	1/1335	

審査請求 未請求 予備審査請求 有 (全 48 頁)

(21) 出願番号	特願2000-589644(P2000-589644)	(71) 出願人	ビーエーエスエフ アクチェンゲゼルシャフト
(86) (22) 出願日	平成11年12月22日 (1999. 12. 22)		ドイツ連邦共和国, ルートヴィッヒスハーフェン カール-ポッシュ-ストラッセ 38
(85) 翻訳文提出日	平成13年6月21日 (2001. 6. 21)	(72) 発明者	フランク マイヤー
(86) 国際出願番号	PCT/EP99/10294		ドイツ連邦共和国 ハイデルベルク パーノン-フシュトラッセ 9-13
(87) 国際公開番号	WO00/37585	(72) 発明者	ノルベルト シュナイダー
(87) 国際公開日	平成12年6月29日 (2000. 6. 29)		ドイツ連邦共和国 アルトリップ マーデンプルクシュトラッセ 5エフ
(31) 優先権主張番号	198 59 584. 0	(74) 代理人	弁理士 矢野 敏雄 (外4名)
(32) 優先日	平成10年12月22日 (1998. 12. 22)		
(33) 優先権主張国	ドイツ (DE)		
(81) 指定国	EP(AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE), CH, DE, GB, JP, KR, US		

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 光学素子を製造するための重合性液晶物質の使用

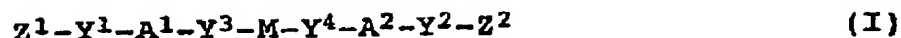
## (57) 【要約】

本発明は、色彩および偏光選択的な反射を有する光学素子を製造するための重合性の液晶化合物の使用ならびに該化合物をモノマーもしくはポリマーの形で含有している光学素子に関する。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 色選択反射および偏光選択反射を有する光学素子を製造するための、一般式I：

## 【化1】



[式中、

$Z^1$ 、 $Z^2$  は、相互に無関係に反応性で重合性の基を有する基を表し；

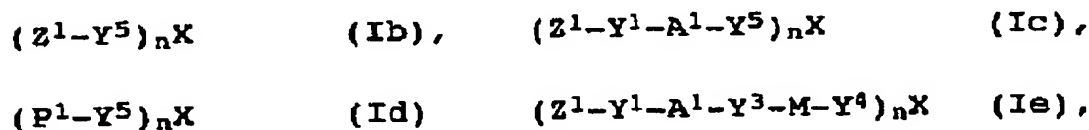
$Y^1 \sim Y^4$  は、相互に無関係に化学的な単結合、 $-O-$ 、 $-S-$ 、 $-O-CO-$ 、 $-CO-O-$ 、 $-O-CO-O-$ 、 $-CO-NR-$ 、 $-NR-CO-$ 、 $-O-CO-NR-$ 、 $-NR-CO-O-$ または $-NR-CO-NR-$ を表し、その際、基 $Y^3$ および $Y^4$ の少なくとも1つは $-O-CO-O-$ 、 $-O-CO-NR-$ 、 $-NR-CO-O-$ または $-NR-CO-NR-$ を表し、かつRは、 $C_1 \sim C_4$ -アルキルを表し；

$A^1$ 、 $A^2$  は、相互に無関係に2～30個の炭素原子を有するスペーサを表し、該基中で炭素鎖はエーテル官能基中の酸素により、チオエーテル官能基中の硫黄により、または隣接していないイミノーもしくは $C_1 \sim C_4$ -アルキルイミノ基により中断されていてもよく；かつ

Mは、メソゲン基を表す]の少なくとも1種の重合性液晶化合物の使用。

【請求項2】 式I b、I c、I dまたはI e：

## 【化2】



[式中、

変項 $A^1$ 、 $Z^1$ 、 $Y^1$ 、 $Y^3$ 、 $Y^4$ 、 $Y^5$ およびMは、上記のものを表し、

$P^1$  は、水素、 $C_1 \sim C_{30}$ -アルキル、 $C_1 \sim C_{30}$ -アシル、 $C_3 \sim C_8$ -シクロアルキルから選択される基を表し、1～3個の $C_1 \sim C_6$ -アルキルに

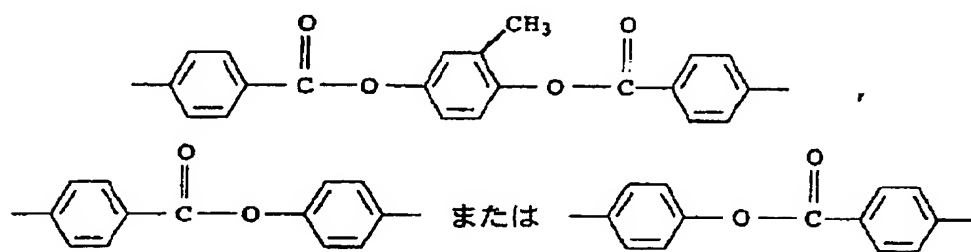
より置換されていてもよく、かつその際、アルキル基、アシル基およびシクロアルキル基の炭素鎖は、エーテル官能基中の酸素、チオエーテル官能基中の硫黄または隣接していないイミノーもしくは $C_1 \sim C_4$ -アルキルイミノ基により中断されていてもよく；

$n$ は、1～6の数を表し；かつ

$X$ は、 $n$ 価のキラルな基である]の少なくとも1種のキラルな化合物と組み合わせた、請求項1記載の使用。

【請求項3】  $M$ が、

【化3】



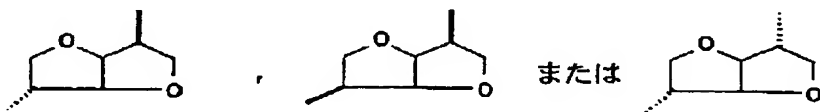
を表し、

$Z^1$ 、 $Z^2$ が、 $H_2C=CH-$ を表し、かつ

$A^1$ 、 $A^2$ および $Y^1 \sim Y^4$ が上記のものを表す、請求項1記載の使用。

【請求項4】 キラルな化合物が、式IcまたはIe [式中、 $n$ は2であり、 $Z^1$ は $H_2C=CH-$ を表し、かつ $X$ は式：

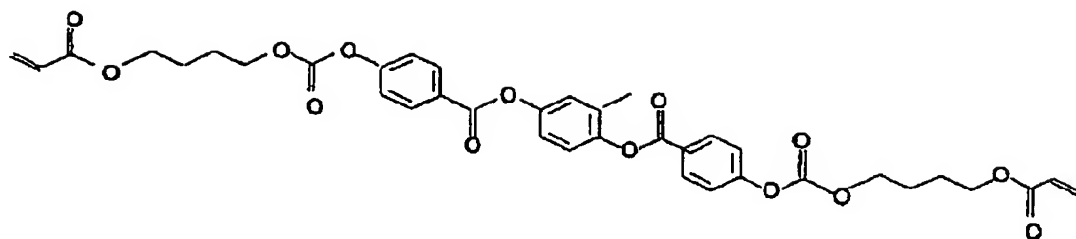
【化4】



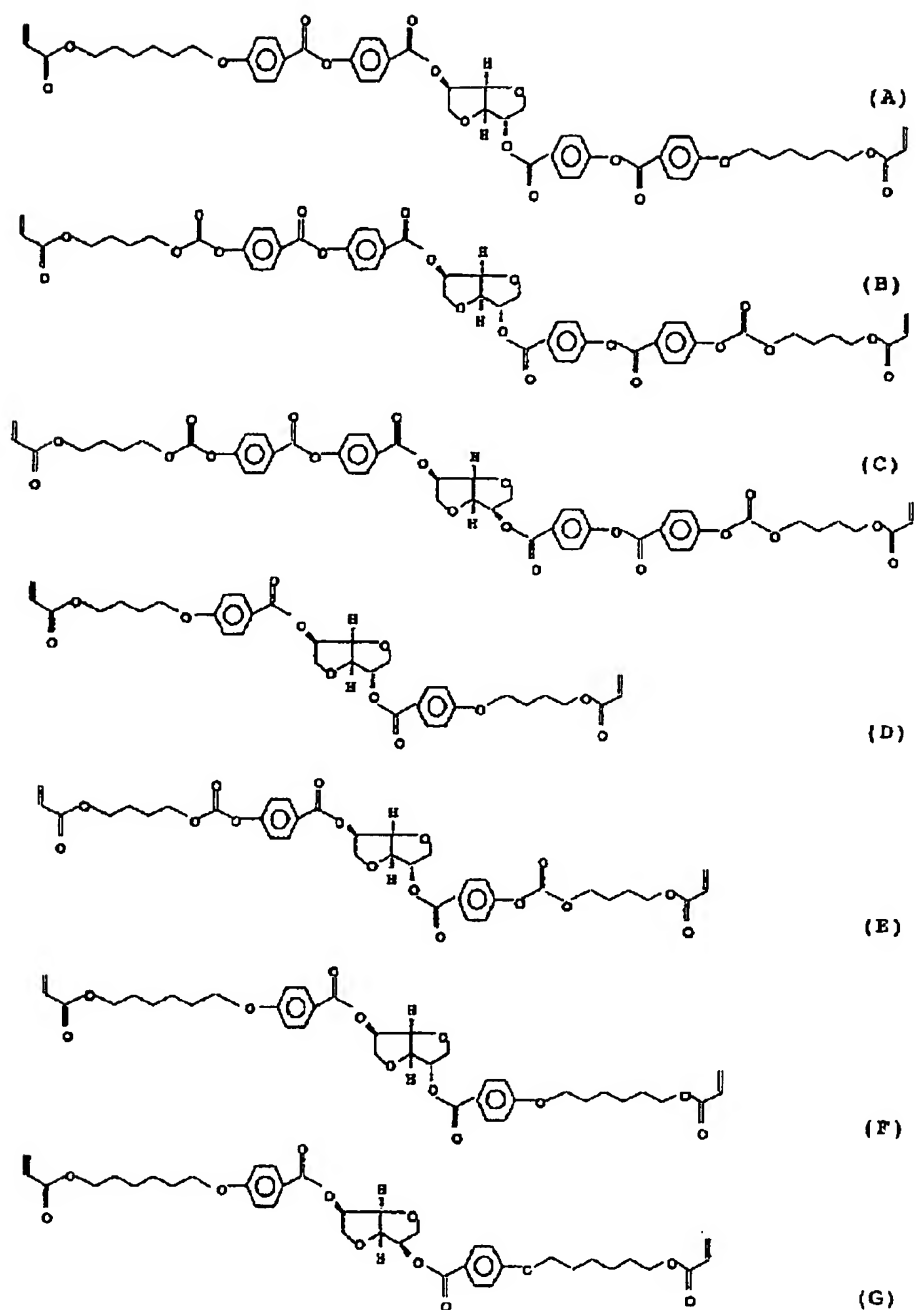
のキラルな基を表し、かつ $A^1$ 、 $Y^1$ 、 $Y^3$ 、 $Y^4$ 、 $Y^5$ および $M$ は、上記のものを表す]の化合物である、請求項2記載の使用。

【請求項5】 請求項3に記載の、式：

【化5】



【請求項 6】 請求項 4 または 5 記載の、  
【化 6】



から選択されるキラルな化合物の使用。

【請求項 7】 式 I の非キラルな化合物対式 I b、c、d もしくは e のキラルな化合物のモル比が、1 : 0.01 ~ 1 : 0.25 の範囲である、請求項 2 から 6 までのいずれか 1 項記載の使用。

【請求項 8】 光学素子が温度安定性を有する、請求項 1 から 7 までのいずれ

れか1項記載の使用。

【請求項9】 不活性ガス雰囲気中100℃以上の温度に加熱し、かつ引き続き当初の温度まで冷却した後の光学素子が、40nmよりも少ない反射最大値の波長推移を示す、請求項8記載の使用。

【請求項10】 請求項1から9までのいずれか1項記載の化合物を少なくとも1種使用して製造した光学素子。

【請求項11】 広域バンド偏光子または多層偏光子のような偏光子、カラーフィルター、リタデーションフィルム、鏡または補償板から選択される、請求項10記載の光学素子。

**【発明の詳細な説明】****【0001】**

本発明は、色一および偏光選択反射を有する光学素子を製造するための特殊な重合性液晶化合物ならびに前記化合物をモノマーもしくはポリマーの形で含有している光学素子に関する。さらに本発明は、色一および偏光選択反射を有する光学素子を製造するための、前記化合物を少なくとも1種および場合によりキラルな化合物を1種以上含有している液晶組成物の使用に関する。

**【0002】**

数多くの化合物は加熱の際に、分子の定義された短距離秩序および長距離秩序を有する液晶状態から直接、液状の秩序のない状態に移行するのではなく、その際に液晶相を経由し、該相中で分子は移動性であるが、分子軸は秩序のある構造を形成する。延伸された分子は、しばしばネマチックな液晶相を形成し、該相は、分子の長軸が平行に整列することによる配向長距離秩序を特徴とする。このようなネマチック相がキラルな化合物を含有している場合、いわゆるコレステリック相が生じ、該相は、分子軸のヘリカルな超構造を特徴とする。その際、キラルな化合物は、液状化合物自体であってもよいし、あるいはキラルなドーパントとしてネマチックな液晶相に添加してもよい。

**【0003】**

液晶材料は、注目すべき光学的特性を有しており、これはその異方性の秩序状態に起因する。しかし、液晶の秩序状態は一定の温度範囲でのみ生じる。液晶相が現れる温度範囲はしばしば、所望の適用温度をはるかに越えるか、または狭い温度範囲にわたるのみである。

**【0004】**

材料特性に関して所望される秩序構造が固体の状態で得られ、かつ固定するために種々の可能性が存在する。液晶状態から冷却する際にガラス状に硬化する以外に、ポリマーの架橋構造へ重合導入する可能性、または液晶化合物が重合性の基を有している場合には、液晶化合物自体を重合する可能性が存在する。

**【0005】**

コレステリックな液晶相は、注目すべき特性を有しており、このためにコレス

テリックな液晶またはコレステリック相を有する物質混合物の使用は、カラーフィルターおよび偏光子としての使用にとって適切であるように思われる。

#### 【0006】

コレステリックな液晶は、適切な配向方法によって、ねじれた構造にすることができる。回転の方向は、使用するキラルな成分に依存して、左巻きであっても右巻きであってもよい。液晶分子のこのねじれた配置によって、公知のコレステリックな液晶の選択反射が生じる（例えばH. Kelker, R. Matz, Handbook of Liquid Crystals, Verlag Chemie, Weinheim, 1980、第7章、第293頁以降）：その波長および回転方向が液晶のピッチと一致する円偏光は、完全に反射される。反対の円偏光もしくは波長が一致しないものは、妨害されることなくコレステリックな液晶を通過する。

#### 【0007】

全ての波長および偏光状態を有する白色の不偏光は、相応して狭い範囲の円偏光バンドを反射するのみである。従ってコレステリックな液晶は、波長選択的な反射体もしくは偏光子として使用することができる。特に、コレステリックな液晶中のキラルな基の種類と量とを適切に選択することにより、近紫外線から赤外線の波長領域までの反射波長を実現することができるという可能性は、コレステリックな液晶の優れた利点である。

#### 【0008】

カラーフィルターおよび偏光子を製造するためのコレステリックな液晶の使用は、例えばUS-A-3, 679, 290号またはR. Maurer, D. Andrejewski, F. -H. Kreuzer, A. Miller, Polarizing Color Filters Made from Cholesteric LC-Silicones, SID Digest 1990、第110～113頁またはM. L. Tsai, S. H. Chen, S. D. Jacobs, Optical Notch Filters using Thermotropic Liquid Crystalline Polymers, Appl. Phys. Lett. 1989, 24(54)、第2395～2397頁またはEP0685749B1号から公知である。

#### 【0009】

さらに以下の文献には光学素子を形成するためのコレステリックな液晶の使用が記載されている：JP10197722A、WO98/43255、EP08



59969、US5, 793, 456、GB2324382、US5, 825, 444、EP0720041、EP0634674、GB2321529、US5, 762, 823、US3, 679, 290、US5, 751, 384、GB2315072。

### 【0010】

光学素子を製造するためには、コレステリックな液晶またはコレステリック相を有する物質混合物を適切な方法で配向させ、かつ配向を行った後で固定する必要がある。液晶の配向は通常、コレステリック相の範囲に高めた温度で、2枚のガラス板の間でコレステリックなフィルムを機械的に剪断することにより行う。しばしばこれらのガラス板は付加的に、スムーズな配向を保証する配向層を備えている。これらの配向層は通常、ラビングされたポリイミド層またはポリビニルアルコールからなるか、または電界もしくは磁界を付加的に印加して良好な配向を保証する。その際、配向の速度にとって決定的な影響を与える因子は、使用するコレステリック物質の粘度である。コレステリック相の固定は、コレステリック相を有するモノマー混合物を急速な架橋反応、例えば光重合により凍結できることにより行うことができる。あるいはまたこれに代わって、コレステリック材料のポリマーをガラス層へと過冷却することにより保持することもできる。光学素子中でコレステリックな液晶を使用するためには、自動化され、かつ広い面積で使用することができる方法により、欠陥のないコレステリックなフィルムが得られるように、適切な材料を配向させる必要がある。通常得られる複数定義域により、フィルムの光学特性は損なわれ、かつ例えば著しい右もしくは左円偏光に対する高い反射率のような、光学素子に対する高い要求に、もはや応えることができない。さらに温度安定性および光安定性に関して、光学素子には高い要求が課される。例えば、光学素子、例えば偏光子、ノッチフィルター、カラーフィルターおよび補償板はディスプレイを製造する際に、短時間、200℃までの温度にさらされるが、これにより該素子の光学特性に影響が表れてはならない。従来技術からこれまで公知の光学素子は、この観点で、いまだ完全に満足 of いくつかの特性を有しているわけではない。

### 【0011】

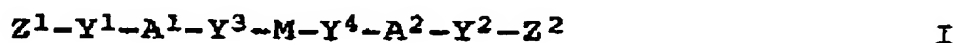
従って、光学素子を構成するために、加工中にはできる限り低い温度で容易に配向させることができる上に、優れた光学特性を有する、重合したフィルムの高い安定性が生じるような材料を見出す必要があった。特に、改善された温度安定性を有する光学素子を製造することができる材料を提供するべきである。

# 【0012】

前記課題は意外なことに、色一および／または偏光選択反射を有する光学素子を製造するために、一般式 I :

# 【0013】

# 【化7】



# 【0014】

[式中、

$Z^1$ 、 $Z^2$  は、相互に無関係に反応性で重合性の基を有する基を表し；

$Y^1 \sim Y^4$  は、相互に無関係に化学的な単結合、 $-O-$ 、 $-S-$ 、 $-O-CO-$ 、 $-CO-O-$ 、 $-O-CO-O-$ 、 $-CO-NR-$ 、 $-NR-CO-$ 、 $-O-CO-NR-$ 、 $-NR-CO-O-$ または $-NR-CO-NR-$ を表し、その際、基 $Y^3$  および $Y^4$  の少なくとも1つは $-O-CO-O-$ 、 $-O-CO-NR-$ 、 $-NR-CO-O-$ または $-NR-CO-NR-$ を表し、かつ $R$ は、 $C_1 \sim C_4$  -アルキルを表し；

$A^1$ 、 $A^2$  は、相互に無関係に2～30個の炭素原子を有するスペーサを表し、該基中で炭素鎖はエーテル官能基中の酸素により、チオエーテル官能基中の硫黄により、または隣接していないイミノもしくは $C_1 \sim C_4$  -アルキルイミノ基により中断されていてもよく；かつ

$M$ は、メソゲン基を表す] の重合性液晶化合物を使用することにより解決された。

# 【0015】

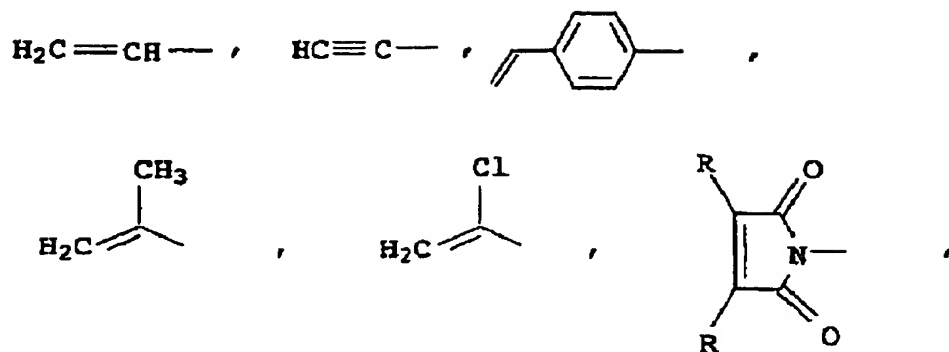
この場合、重合とは、ポリマーを構成する全ての反応、つまり連鎖反応としての付加重合、段階反応としての付加重合ならびに縮合重合と理解する。

## 【0016】

有利な基 $Z^1$ および $Z^2$ は、

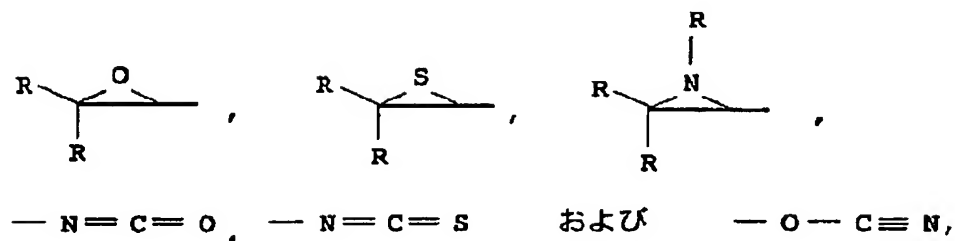
## 【0017】

## 【化8】



## 【0018】

## 【化9】



## 【0019】

であり、その際、基Rは、 $\text{C}_1 \sim \text{C}_4$ -アルキル、例えばメチル、エチル、 $n$ -プロピルまたは $i$ -プロピル、または $n$ -ブチル、 $i$ -ブチルまたは $t$ -ブチルを表し、かつ同じか、または異なってもよい。

## 【0020】

反応性の重合性基からシアネートは自発的に三量化してシアヌレートとなり、従って有利であるとして挙げられる。エポキシド基、チラン基、アジリジン基、イソシアネート基およびイソチオシアネート基を有する化合物は、重合のために、補足的な反応基を有する別の化合物を必要とする。従って例えば、イソシアネートはアルコールと重合してウレタンになり、またアミンと重合して尿素誘導

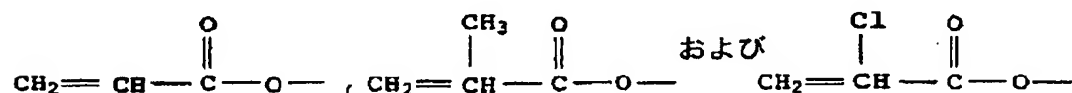
体になる。同じことが、チイランとアジリジンにも該当する。その際、補足的な反応性基は、本発明による第二の化合物中に存在していてもよく、該化合物を第一の化合物と混合するか、または前記の補足的な基を2つ以上有する補助的な化合物により重合混合物へ導入することができる。前記の化合物がそれぞれ前記の反応性基を2つ有している場合、主として熱可塑性を有する直鎖状のポリマーが生じる。該化合物が3つ以上の反応性基を有している場合、機械的に特に安定した架橋ポリマーが生じる。マレインイミド基は特に、スチレンのようなオレフィン性化合物とのラジカル共重合に適切である。

### 【0021】

有利な重合性基 $Z^1$ および $Z^2$ は、ラジカル重合が可能な基、つまり特にはオレフィン性不飽和基であり、かつこれらの中でも $Y^1$ もしくは $Y^2$ と組み合わせ、基：

### 【0022】

#### 【化10】



### 【0023】

が特に重要である。

### 【0024】

本発明による化合物中に含有されている分子部分 $Z^1$ 、 $Z^2$ 、 $A^1$ 、 $A^2$ 、 $M$ および $X$ は、架橋成分 $Y^1 \sim Y^4$ 、例えば $-\text{O}-$ 、 $-\text{S}-$ 、 $-\text{CO}-\text{O}-$ 、 $-\text{O}-\text{CO}-$ 、 $-\text{O}-\text{CO}-\text{O}-$ 、 $-\text{CO}-\text{NR}-$ 、 $-\text{NR}-\text{CO}-$ 、 $-\text{O}-\text{CO}-\text{NR}-$ 、 $-\text{NR}-\text{CO}-\text{O}-$ 、 $-\text{NR}-\text{CO}-\text{NR}-$ を介して、あるいはまた直接結合を介して相互に結合し、その際、有利にはメソゲン基を有するスペーサ $A^1$ もしくは $A^2$ の結合の少なくとも1つは、カーボネート基( $-\text{OCCO}-$ )、カルバメート基( $-\text{O}-\text{CO}-\text{NR}-$ または $-\text{NR}-\text{CO}-\text{O}-$ )または尿素基( $-\text{NR}-\text{CO}-\text{NR}-$ )により行われる。前記の基の1つを有するキラルな重

合性化合物は、特に低い相転移温度および広い相範囲で有利な特性を有しており、ひいては室温での適用のために特に適切である。このことは特にカーボネート基に該当する。

### 【0025】

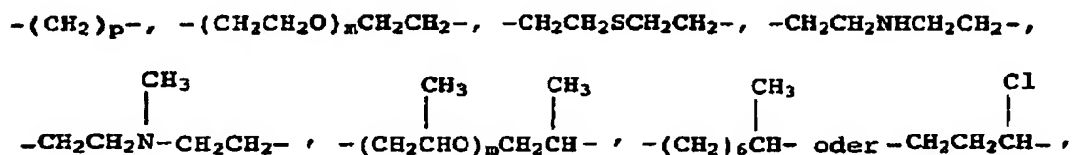
スペーサA<sup>1</sup>およびA<sup>2</sup>として、この目的のために公知の全ての基が考えられる。スペーサは、通常、2～20個、有利には3～12個の炭素原子を有しており、かつ主として直鎖状の脂肪族基からなる。該基は、鎖中で、例えば隣接していない酸素原子または硫黄原子またはイミノ基またはアルキルイミノ基、例えばメチルイミノ基により中断されていてもよい。その際、スペーサ鎖のための置換基としてさらに、フッ素、塩素、臭素、シアン、メチルおよびエチルが考えられる。

### 【0026】

代表的なスペーサは、例えば：

### 【0027】

#### 【化11】

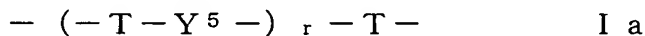


### 【0028】

であり、その際、mは1～3およびpは1～12を表す。

### 【0029】

基Mとして、全ての公知のメソゲン基を利用することができる。特に式I a：



の基が考えられるが、上記式中で、変項は以下のものを表す：

Tは、2価の飽和もしくは不飽和の同素環式基または複素環式基を表し、

Y<sup>5</sup>は、Y<sup>1</sup>～Y<sup>4</sup>のための定義に記載した架橋成分； $-\text{CH}_2-\text{O}-$ ； $-\text{O}-\text{CH}_2-$ ； $-\text{CH}=\text{N}-$ 、 $-\text{N}=\text{CH}-$ または $-\text{N}=\text{N}-$ を表し、

$r$  は、0、1、2または3を表し、  
 その際、基Tおよび $Y^5$ は $r > 0$ の場合には、同じか、または異なっているも  
 よい。

【0030】

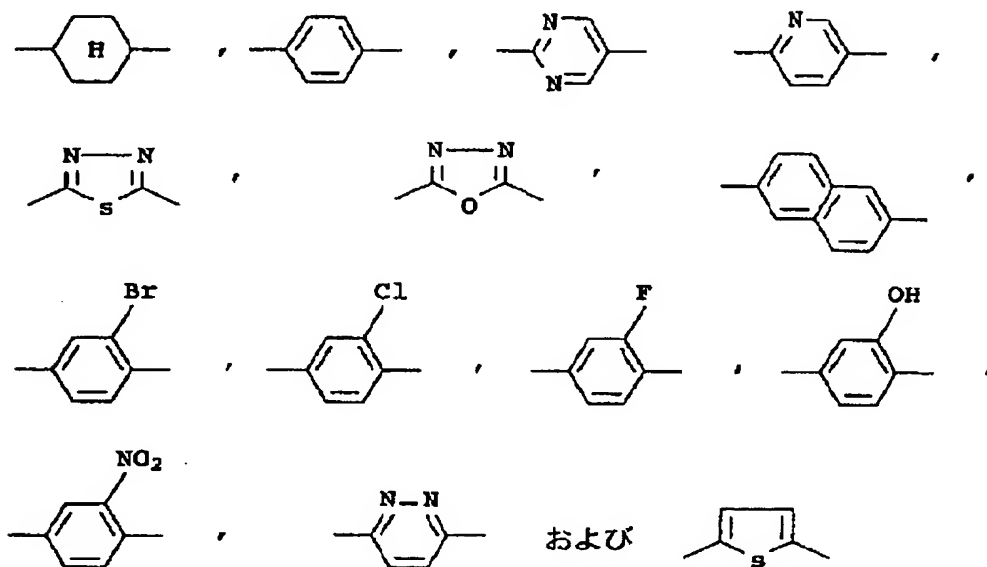
有利には $r$ は1または2である。

【0031】

基Tは、フッ素、塩素、臭素、シアン、ヒドロキシまたはニトロにより置換さ  
 れた環系であってもよい。有利な基Tは次のものである：

【0032】

【化12】

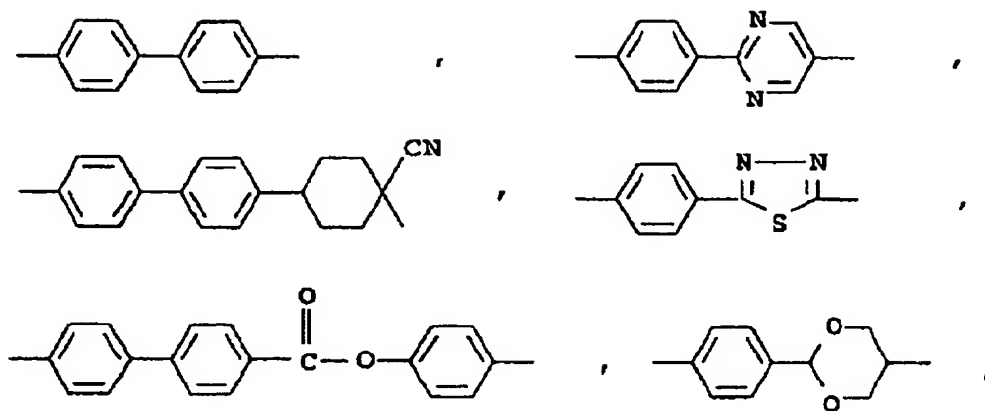


【0033】

メソゲン基Mとして例えば次のものが有利である：

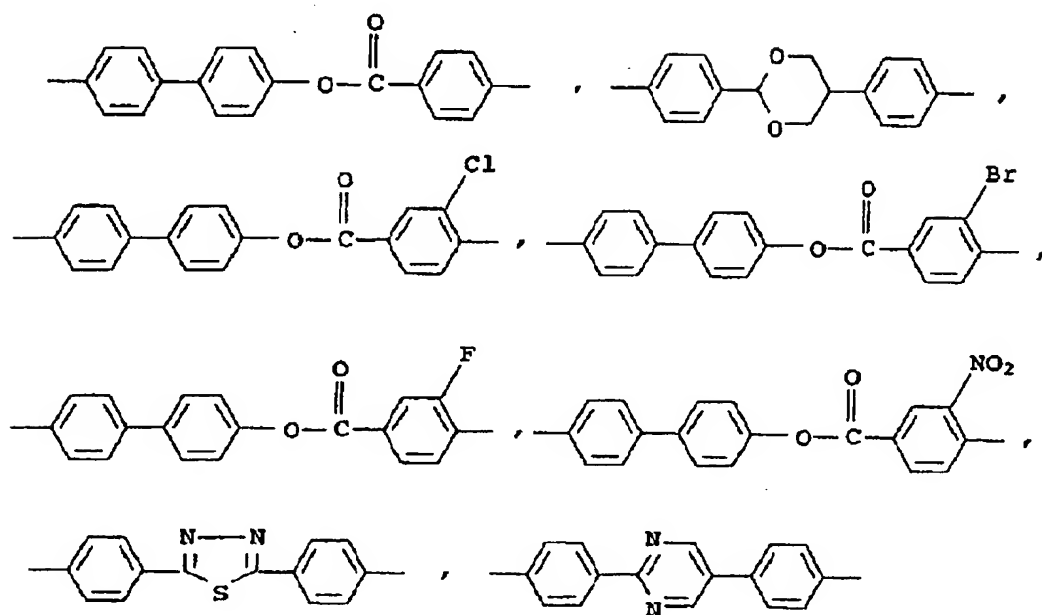
【0034】

【化13】

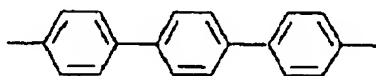


【0035】

【化14】



または

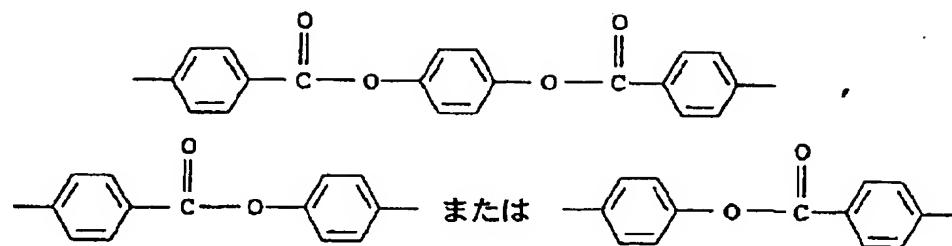


【0036】

以下の式のメソゲン基Mは特に有利である：

【0037】

【化15】



## 【0038】

この場合、それぞれの環は、以下の基からの同じか、または異なった置換基を3つまで有していてもよい：

$\text{C}_1 \sim \text{C}_{20}$ －アルキル、 $\text{C}_1 \sim \text{C}_{20}$ －アルコキシ、 $\text{C}_1 \sim \text{C}_{20}$ －アルコキシカルボニル、 $\text{C}_1 \sim \text{C}_{20}$ －モノアルキルアミノカルボニル、 $\text{C}_1 \sim \text{C}_{20}$ －アルキルカルボニル、 $\text{C}_1 \sim \text{C}_{20}$ －アルキルカルボニルオキシ、 $\text{C}_1 \sim \text{C}_{20}$ －アルキルカルボニルアミノ、ホルミル、ハロゲン、シアン、ヒドロキシまたはニトロ。

## 【0039】

芳香族環にとって有利な置換基は、フッ素、塩素、臭素、シアン、ホルミルおよびヒドロキシとならんで、特に短鎖の脂肪族基、例えばメチル、エチル、 $n$ －プロピル、イソ－プロピル、 $n$ －ブチル、イソ－ブチル、 $t$ －ブチルならびにアルコキシ基、アルコキシカルボニル基、アルキルカルボニル基、アルキルカルボニルオキシ基、アルキルカルボニルアミノ基およびモノアルキルアミノカルボニル基であり、これらは前記のアルキル基を有している。

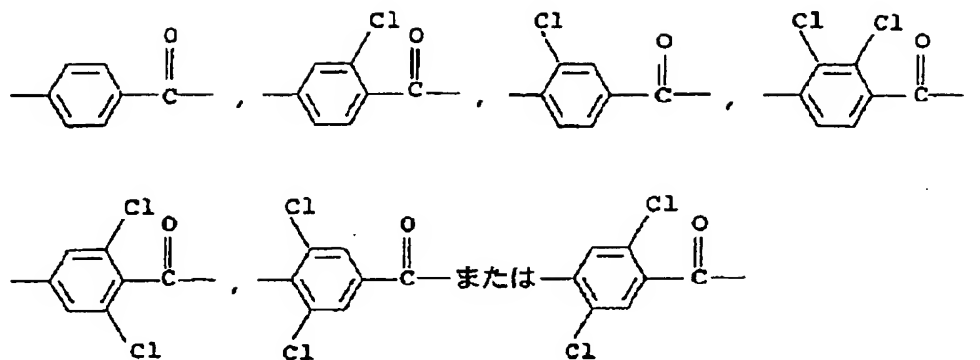
## 【0040】

特に有利な基Mの外側のベンゼン環は、有利には以下の置換基パターンを有している：

## 【0041】

## 【化16】



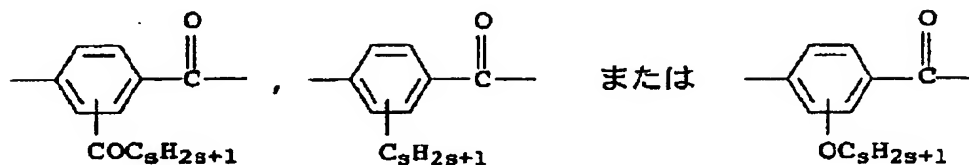


## 【0042】

あるいは該置換基は、Clの代わりに同様にF、Br、CH<sub>3</sub>、OCH<sub>3</sub>、CHO、COCH<sub>3</sub>またはCNによって置換されており、その際、置換基は混合されて存在していてもよい。さらに構造：

## 【0043】

## 【化17】



## 【0044】

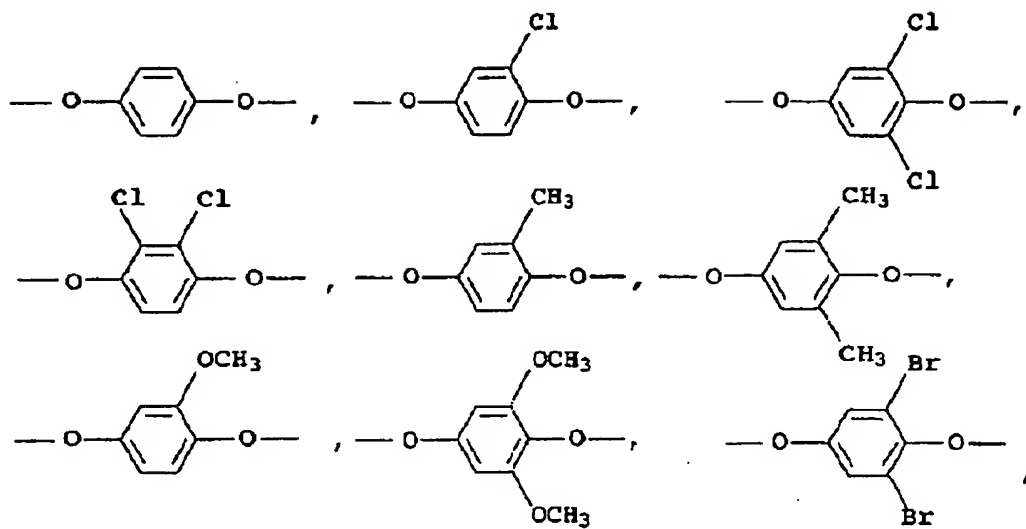
が挙げられ、この場合、sは、2～20、有利には8～15を表す。

## 【0045】

特に有利な基Mの真ん中のベンゼン環の有利な置換基パターンは次のものである：

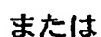
## 【0046】

## 【化18】



【0047】

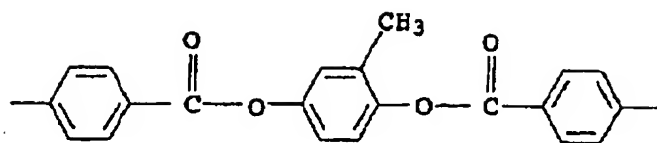
【化19】



本発明による有利な化合物 I は、式中で基の対 Z<sup>1</sup> および Z<sup>2</sup>、Y<sup>1</sup> および Y<sup>2</sup>、Y<sup>3</sup> および Y<sup>4</sup> ならびに A<sup>1</sup> および A<sup>2</sup> はそれぞれ同じである化合物である

以下の式のメソゲン基Mは殊に有利である：

## 【化20】



## 【0051】

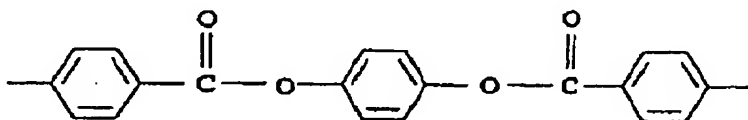
本発明による化合物 I から混合物を製造してもよい。このような混合物は、純粋な混合成分に対して減少した粘度を有し、かつ通常は比較的低い液晶相温度を有しているので、これらは部分的に室温での適用に適切である。

## 【0052】

本発明による化合物の混合物中には、例えば「三環」の場合により環のところで置換された、式：

## 【0053】

## 【化 2 1】



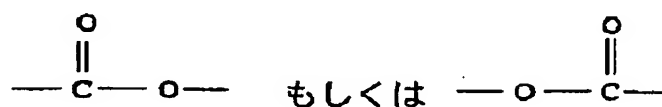
## 【0054】

[この場合、式 I a 中で、

Y<sup>5</sup> は、

## 【0055】

## 【化 2 2】



## 【0056】

を表し、

T は、場合により置換された 3 つの同一の基：

【0057】

【化23】



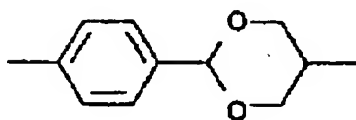
【0058】

を表し、かつ

rは、2を表す]のメソゲン基Mのみが分子断片として生じるのみではなく、  
例えば「二環」の式：

【0059】

【化24】



【0060】

[この場合、式I a 中で、

Y<sup>5</sup>は、化学的な単結合を表し、

Tは、異なった基：

【0061】

【化25】

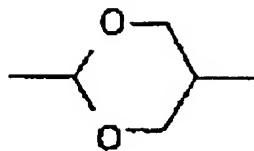


【0062】

(不飽和の同素環式) および

【0063】

【化26】



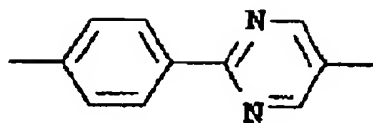
【0064】

(飽和の複素環式) を表し、かつ

r は、1を表す] の基Mまたは

【0065】

【化27】



【0066】

[この場合、式 I a 中で、

Y<sup>5</sup> は、化学的な単結合を表し、

Tは、異なった基：

【0067】

【化28】

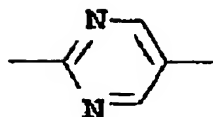


【0068】

(不飽和の同素環式) および

【0069】

【化29】



## 【0070】

(不飽和の複素環式)を表し、かつ

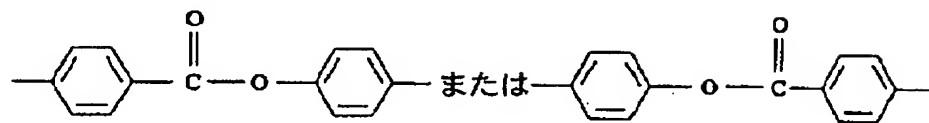
rは、1を表す]もまた生じる。

## 【0071】

その際、特に有利な「二環」のメソゲン基Mは、断片：

## 【0072】

## 【化30】



## 【0073】

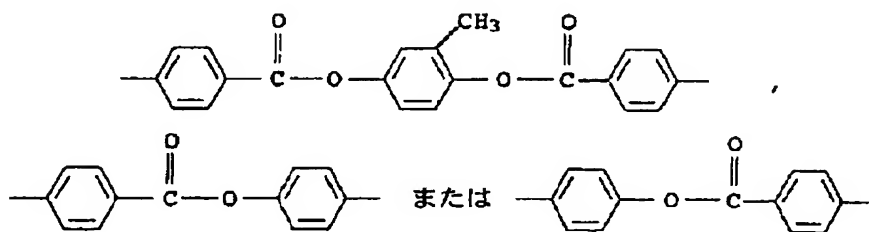
であり、これらは付加的に、前記のとおり芳香族環のところで置換されていてもよい。

## 【0074】

Mが、

## 【0075】

## 【化31】



## 【0076】

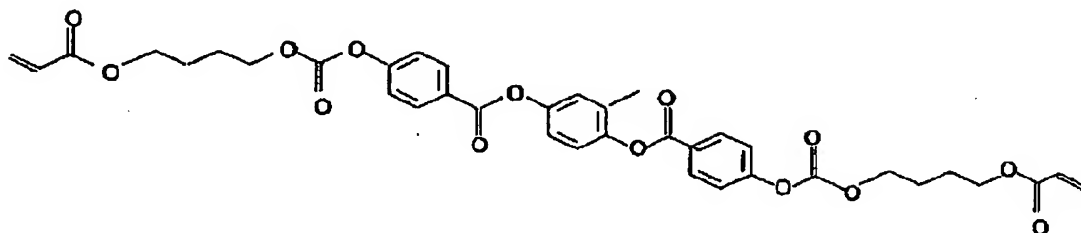
〔式中、 $Z^1$ 、 $Z^2$  は  $H_2C=CH-$  を表し、かつ  $A^1$ 、 $A^2$  および  $Y^1 \sim Y^4$  は上記のものを表す〕を表す、式 I のネマチックな化合物の使用は特に有利である。

【0077】

このような化合物の例は式：

【0078】

【化32】



【0079】

だが、これに限定されるものではない。

【0080】

式 I の化合物を 1 種以上含有している液晶組成物は、付加的に、1 種以上のキラルな化合物を含有していてもよい。このようにして、特に興味深い光学的な特性を有するコレステリックな液晶相が生じ、これは例えば観察角度に依存して異なった波長の光を反射する。このような液晶組成物は、特に光学素子における使用に適切である。

【0081】

キラルな成分として、一方ではねじり力が大きく、かつ他方では液晶化合物と良好に混合可能であり、液晶相構造を妨げることがない成分が特に適切である。

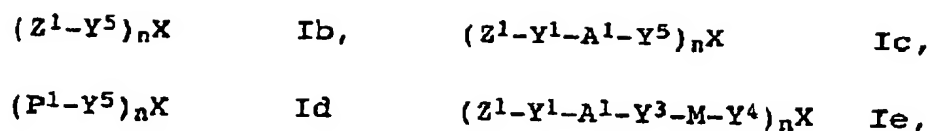
【0082】

有利なキラルな化合物は、例えば一般式 I b、I c、I d、I e：

【0083】

【化33】





## 【0084】

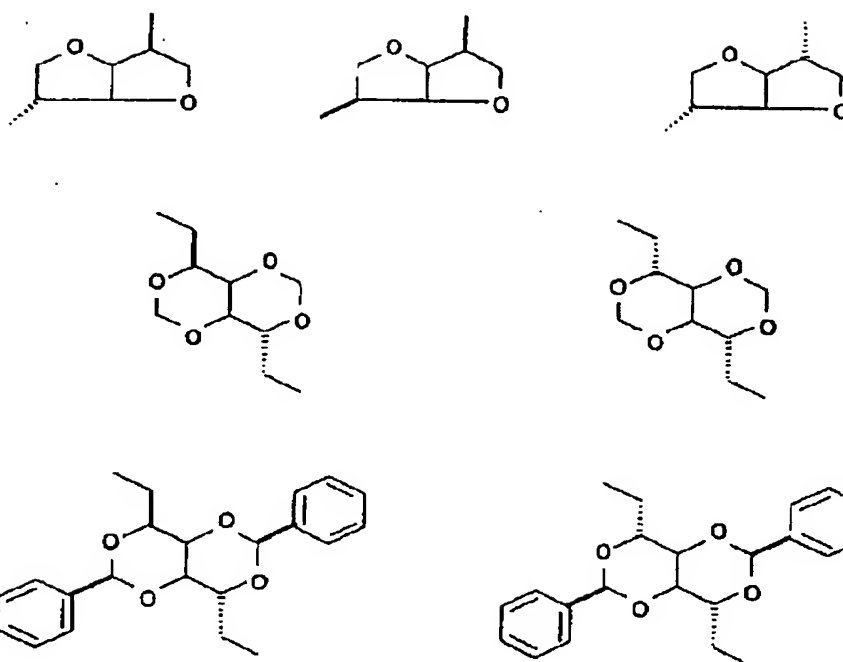
[式中、変項 $A^1$ 、 $Z^1$ 、 $Y^1$ 、 $Y^3$ 、 $Y^4$ 、 $Y^5$ および $n$ は、上記で式Iに関して記載したもの表し、 $P^1$ は、水素、 $C_1 \sim C_{30}$ -アルキル、 $C_1 \sim C_{30}$ -アシル、 $C_3 \sim C_8$ -シクロアルキルから選択される基を表し、場合により1～3個の $C_1 \sim C_6$ -アルキルにより置換されており、かつその際、アルキル基、アシル基およびシクロアルキル基の炭素鎖は、エーテル官能基中の酸素、チオエーテル官能基中の硫黄または隣接していないイミノーもしくは $C_1 \sim C_4$ -アルキルイミノ基により中断されていてもよく、 $n$ は、1～6の数を表し、かつ $X$ は $n$ 価のキラルな基である]の化合物である。

## 【0085】

基 $X$ は、例えば次のもの：

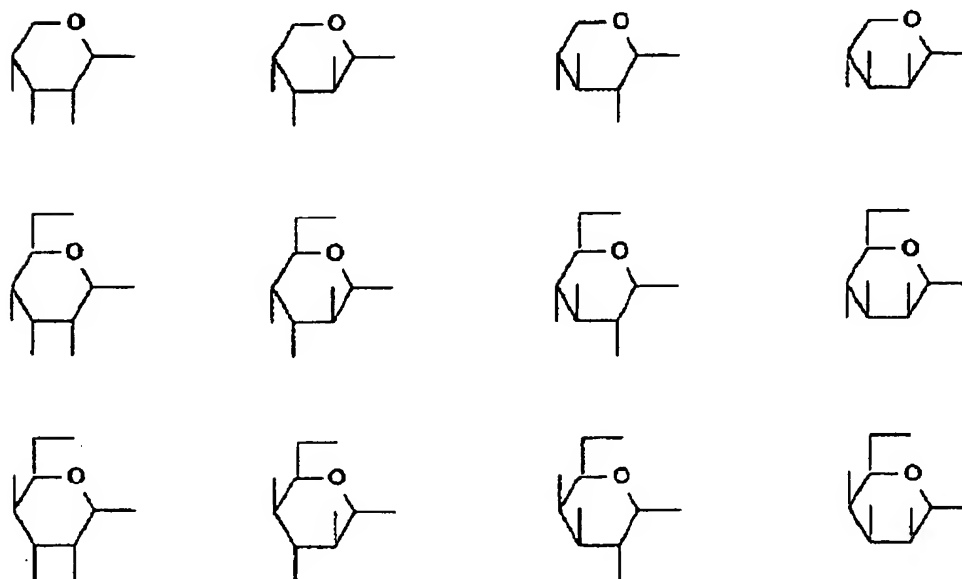
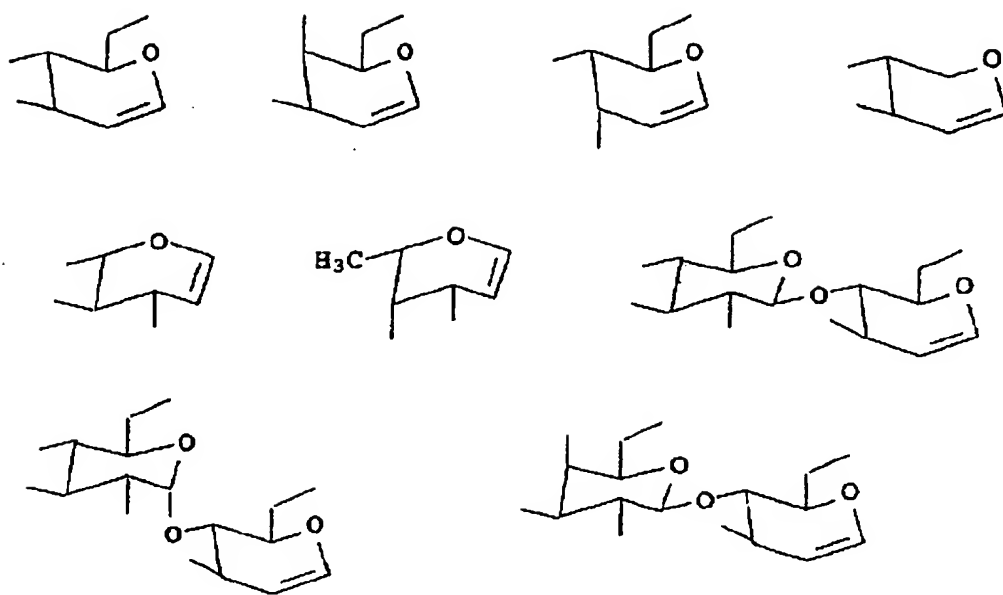
## 【0086】

## 【化34】



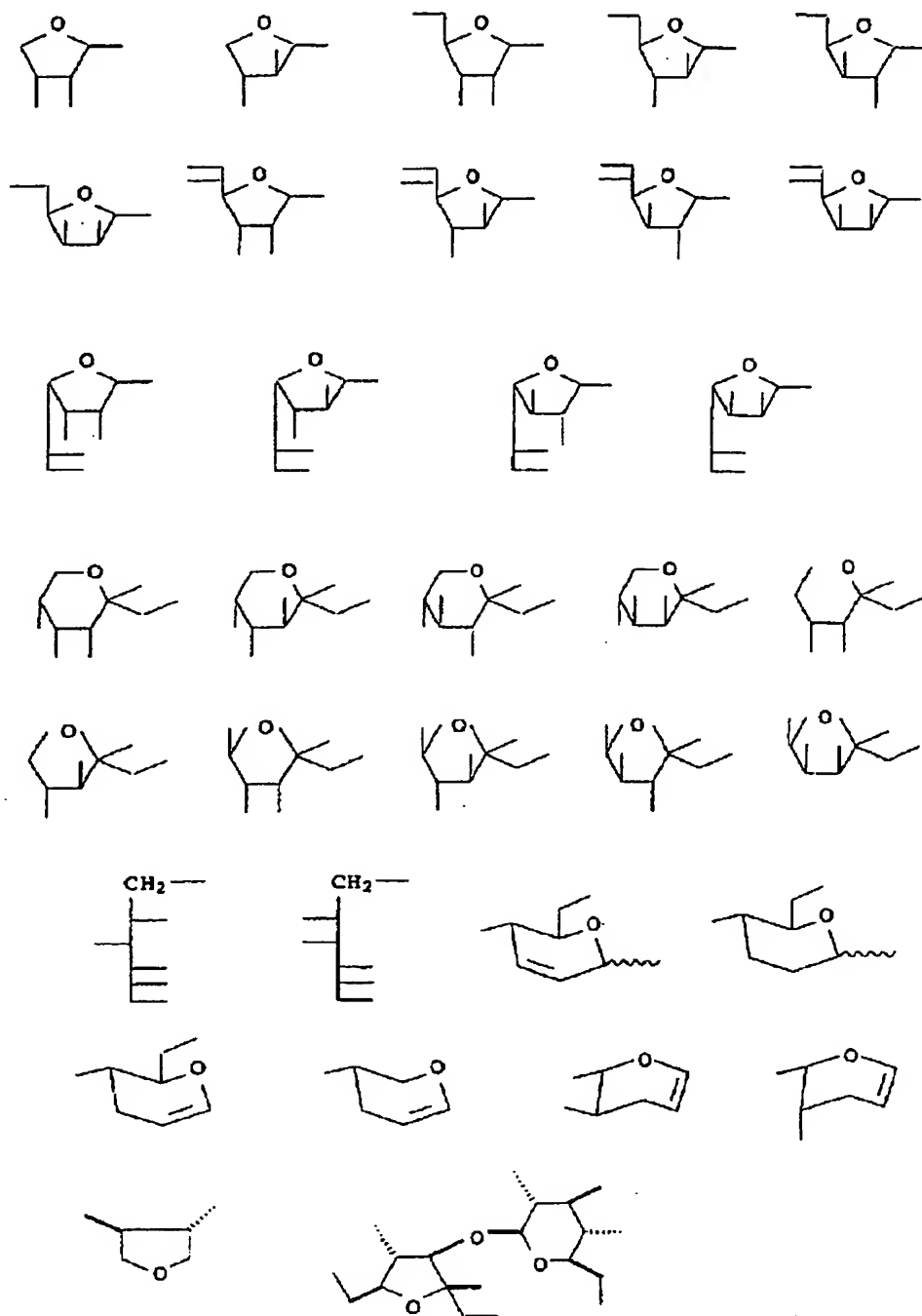
【0087】

【化35】



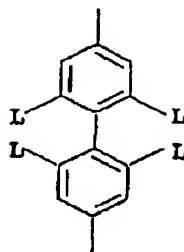
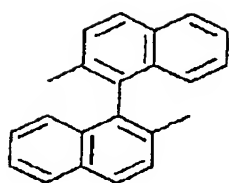
【0088】

【化36】



【0089】

【化37】



## 【0090】

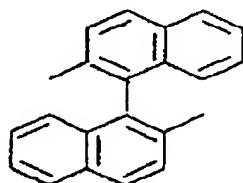
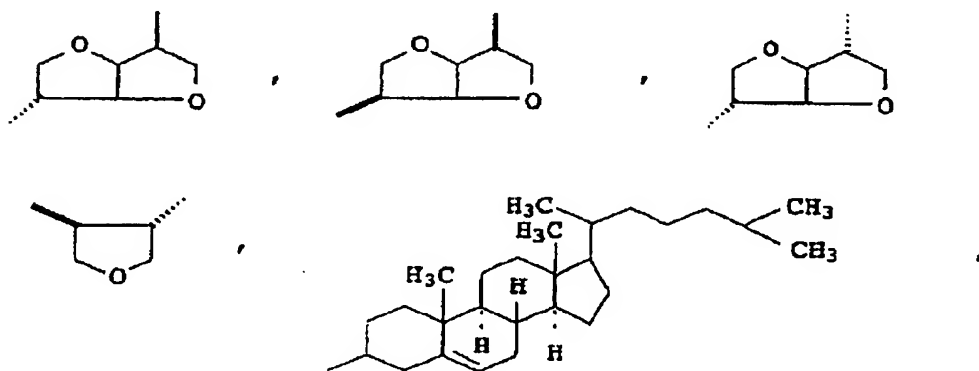
であり、この場合、Lは、C<sub>1</sub>～C<sub>4</sub>-アルキル、C<sub>1</sub>～C<sub>4</sub>-アルコキシ、ハロゲン、COOR、OCOR、CONHRまたはNHCORであり、かつRは、C<sub>1</sub>～C<sub>4</sub>-アルキルを表す（記載した式中の末端の線は自由な原子価を表す）。

## 【0091】

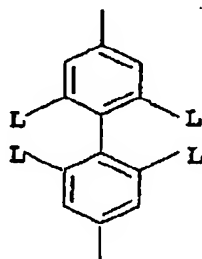
特に有利には、例えば：

## 【0092】

## 【化38】



または



## 【0093】

である。

【0094】

これらおよびその他の有利なキラルな成分は、例えばDE-A4342280号およびこれよりも前のドイツ特許出願第19520660.6号および同第19520704.1号に挙げられている。

【0095】

有利に使用される別の基は、式中で、

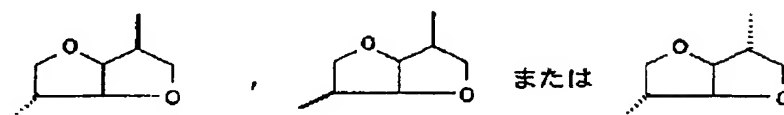
nが、2であり、

Z<sup>1</sup>が、H<sub>2</sub>C=CH-を表し、かつ

Xが、式：

【0096】

【化39】



【0097】

のキラルな基を表し、かつ

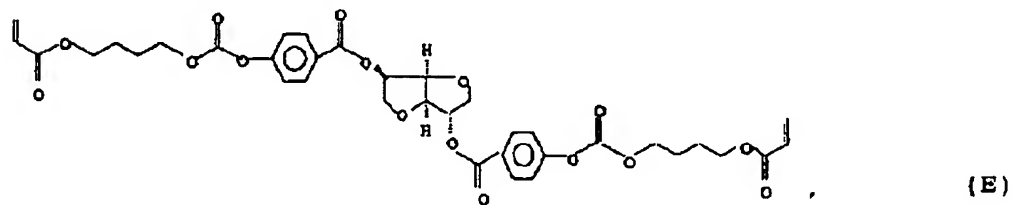
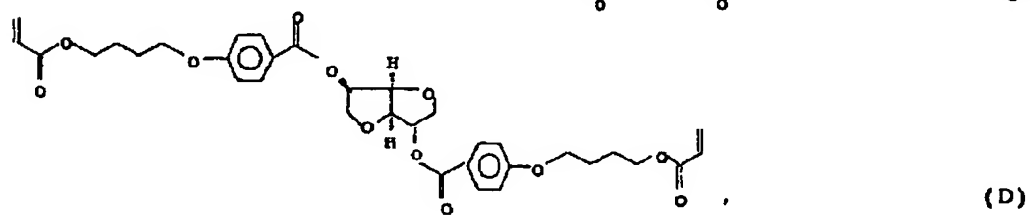
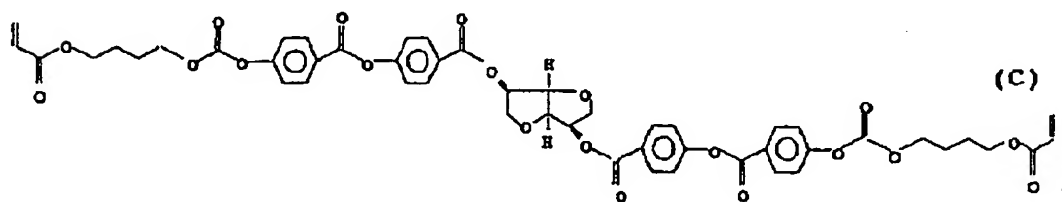
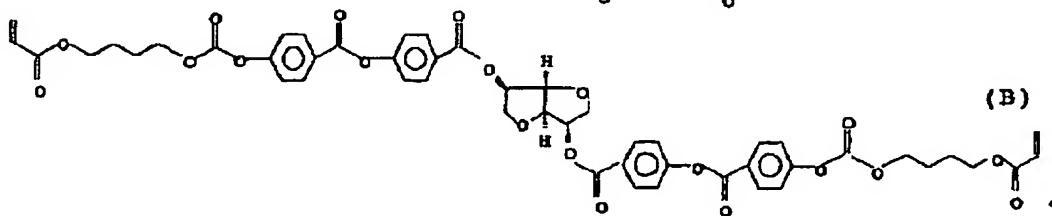
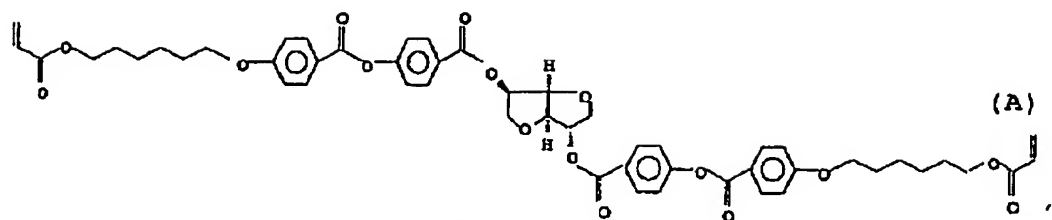
A<sup>1</sup>、Y<sup>1</sup>、Y<sup>3</sup>、Y<sup>4</sup>、Y<sup>5</sup> およびMが上記のものである式I cまたはI eのキラルな化合物を含む。

【0098】

特に有利なキラルな成分は以下の化合物 (A) ~ (G) である：

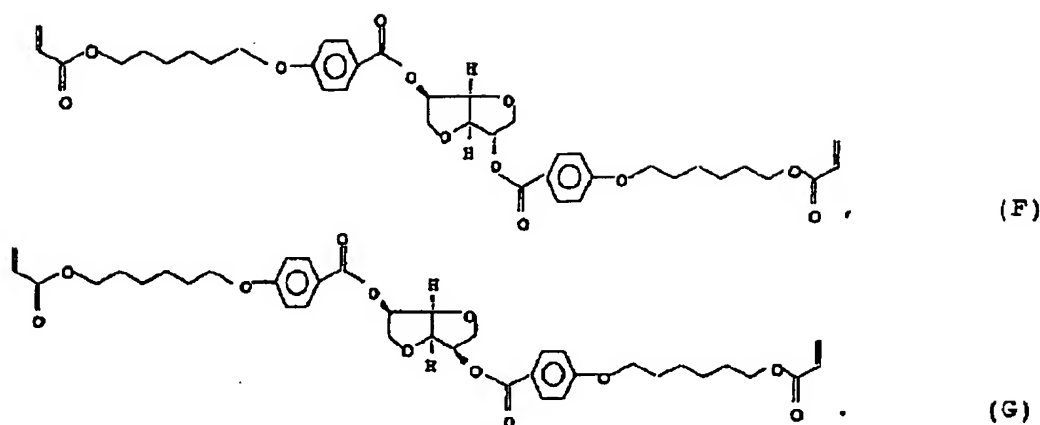
【0099】

【化40】



【0100】

【化41】



### 【0101】

上記の非キラルな化合物を、上記のキラルな化合物と組み合わせて使用する場合、式 I の非キラルな化合物対式 I b、c、d または e のキラルな化合物のモル比は、約 1 : 0.01 ~ 1 : 0.3、特に 1 : 0.01 ~ 1 : 0.25 の範囲である。

### 【0102】

本発明による化合物または液晶組成物を重合し、液晶の秩序状態を固定することができる。重合は、重合性の基に応じて、例えば熱的に、または光化学的に行うことができる。この場合、本発明による化合物または液晶組成物と一緒に、その他のモノマーもまた共重合することができる。これらのモノマーは、その他の重合性液晶化合物、同様に有利に共有結合によって重合導入されるキラルな化合物、または通常の架橋剤、例えば多価のアクリレート、ビニル化合物またはエポキシドであってもよい。イソシアネート、イソチオシアネートまたはエポキシドが重合性の液晶化合物である場合、架橋剤は有利には、多価アルコールであるため、例えばウレタンを形成することができる。架橋剤は、その量において、一方では満足のいく機械的安定性が得られ、かつ他方では、液晶相の挙動が損ねられることがないように重合比に適合させなくてはならない。従って架橋剤の量は、ポリマーの特別な適用に依存する。顔料を製造するためには、大量の架橋剤が有利であり、熱可塑性の層を製造するためには、または例えばディスプレイ用の配向層のためには、必要とされる架橋剤は少量である。架橋剤の量は、いくつかの



予備試験によって算出することができる。

#### 【0103】

本発明による化合物または液晶組成物から製造される重合生成物は、ポリマー助剤を重合前に添加することによりさらに変性することが可能である。このような助剤は、有利には出発混合物中、あるいはまた出発混合物と相容性の有機溶剤中で可溶性であるとよい。このようなポリマー助剤の典型的な代表例は、例えばポリエステル、セルロースエステル、ポリウレタンならびにポリエーテルもしくはポリエステル変性された、または変性されていないシリコンである。所望の目的のために場合により添加されるポリマー助剤の量、その化学的性質ならびにおそらく溶剤の量と種類も、当業者には通例、慣用であるか、または同様にいくつかの予備試験により実験的に算出することができる。

#### 【0104】

式IおよびIb～Ieの化合物以外に、さらに、非共有結合によりポリマー架橋中に組み込まれている別の化合物を添加混合することができる。これは例えば市販のネマチックな液晶であってもよい。

#### 【0105】

別の添加剤は、顔料、染料ならびに充填剤であってもよい。

#### 【0106】

顔料の場合、これは無機化合物、例えば酸化鉄、酸化チタンおよびカーボンブラックであってもよく、有機化合物、例えばモノアゾ顔料、モノアゾ染料ならびにこれらの金属塩、ジスアゾ顔料、縮合したジスアゾ顔料、イソインドリン誘導体、ナフタリナーもしくはペリレンテトラカルボン酸の誘導体、アントラキノン顔料、チオインジゴ誘導体、アゾメチン誘導体、キナクリドン、ジオキサジン、ピラゾロキナゾロン、フタロシアニン顔料または塩基性染料、例えばトリアリールメタン染料およびこれらの塩のクラスからの顔料または染料であってもよい。

#### 【0107】

ネマチックおよび／またはコレステリックな液晶の光学的特性を利用する全ての物品が、本発明における意味での光学素子として考えられる。具体的には、選択的にリタレーションフィルム、ノッチフィルター、ディスプレイ用のカラーフ

ィルター、偏光子であってもよいし、あるいはまた装飾目的のための単なる鏡であってもよい。光学素子の三次元的な形態は、平坦であってもよいが、あるいはまた凹形もしくは凸形に湾曲していてもよい。特別な実施態様として、重合したフィルムを粉碎して顔料にし、通例のバインダー中に混入した後で、通例の塗布方法、例えば噴霧、ロール塗布、キャストイング、吹き付け、ナイフ塗布またはプレスにより、支持体上に施与することができる。光学素子の有利な実施態様は、平面状の形態である。

#### 【0108】

光学素子の品質にとって重要なことは、一般式 I の化合物もしくは一般式 I の化合物を含有している混合物の適用方法である。というのも、適用方法によって層の光学的性質が決定されるからである。

#### 【0109】

適用方法として一般に、スプレー塗布、ロール塗布、流延塗布、ナイフ塗布およびプレスである。

#### 【0110】

この場合、有利な実施態様は、場合により必要とされる添加剤と組み合わせて、液晶材料を易揮発性の溶剤に溶解することである。その際、溶剤として、THF、MEK、トルエン、エチルアセテート、ブチルアセテートが考えられる。添加剤として重合防止剤もしくは重合開始剤、流展剤、脱気剤、付着助剤などを使用することができる。等方性の溶液を通例の塗布装置によって支持体上に施与する。溶剤を除去する乾燥チャンネルを通過した後で、湿ったフィルムを紫外線照射により固定することができる。得られるフィルムは、極めて高い反射率を有する。これらのフィルムは、LCディスプレイにおける偏光子として好適である。1実施態様ではこれに加えて積層法によりこのようなフィルムを複数積層させ、かつ選択されるフィルムの選択波長を適切に選択することにより、可視スペクトルの全ての光をカバーする偏光子が得られる（EP0720041）。

#### 【0111】

そのような多層の偏光子の代わりに、材料 I は、適切な化合物および加工条件と組合せていわゆる広域バンド偏光子(broad-band polarizer)中で使用すること

もできる。このための原則的な実施方法は、特許文献WO98/08135、EP0606940-A2、GB2312529A、WO96/02016に記載されており、これらをここで明文をもって引用する。

#### 【0112】

一般式Iの化合物を含有する混合物を用いてカラーフィルターを製造することもできる。このために、当業者に慣用の塗布方法によって、必要とされる波長を適切に施与することができる。別の施与形は、コレステリックな液晶の熱変色性を利用する。温度の調整により、コレステリックな層の色彩が、赤色から緑色を経由して青色へと推移する。マスクを用いて特定の帯域を定義された温度で重合することができる。式Iの化合物を含有するコレステリックな混合物の熱変色性および掌性にとって決定的な影響を与えるパラメータは、キラルな助剤の選択である。これは反射光の掌性ならびにコレステリックな系の熱変色性を決定する。

#### 【0113】

一般式Iの化合物を含有するコレステリックな相の光学的特性以外に、これらの物質のネマチック相は、光学素子における適用に適切である。この場合、該系の複屈折を利用する。ここでは特にリタレーションフィルムが挙げられる。

#### 【0114】

上記の化合物を使用して製造することができる光学素子は、特に改善された温度安定性によりすぐれている。これは特に重要である。というのは、光学素子は、使用分野によって異なった高温安定性の基準を満足しなくてはならないからである。

#### 【0115】

従ってディスプレイで使用される偏光子は、100℃で、および引き続き出発温度へ冷却する際に、比較的長時間（例えば30分間～数時間、例えば2～10または2～5時間）にわたり光学のおよび／または機械的な特性に変化を示さないほうがよい。このことは、バックライトによるディスプレイの加熱に基づいた温度負荷にほぼ相応する。

#### 【0116】

製造プロセスの間に比較的高い温度を通過しなくてはならないカラーフィルタ

一は、さらに高い要求を満足すべきである。例えばポリイミドベースのいわゆる配向層がしばしば重合される。その際、重合温度は約230～250℃の範囲である。

#### 【0117】

本発明によるポリマーフィルムは、光学素子中で通常、常にガラスもしくは保護用のポリマーフィルムの下に存在しているので、温度安定性は実質的に空気の遮断下で与えられれば充分である。

#### 【0118】

従って本発明による温度安定性の基準は、本発明による素子を不活性ガス雰囲気、例えばN<sub>2</sub>中で、100℃以上、例えば100℃～350℃または100℃～250℃に加熱し、かつ引き続き本来の温度、例えば20℃まで冷却した後で、約40nmよりも小さい反射最大値の波長推移を示せば、満足される。

#### 【0119】

波長の推移は、付加的な重合収縮に起因する場合もあり、このことにより反射波長はより波長の短い領域へと推移する。10～20nm以下の推移が有利である。このような温度処理により反射波長が測定可能なほどに不可逆的に推移することのないポリマーフィルムが特に有利である。

#### 【0120】

本発明による温度安定性の基準（ひいては光学のおよび機械的安定性）は、容易な方法で種々の方法を用いて決定することができる。

#### 【0121】

第一の方法によれば、重合性化合物の重合性の混合物を2枚のスライドガラスの間で配向させ、紫外線により重合させ、かつ引き続き加熱テーブルで10℃の間隔で例えば200℃まで加熱する。それぞれの間隔の後で、反射波長（もしくは透過波長）を測定する。熱的な負荷により、架橋が温度の上昇と共に膨張することがわかる（赤色推移）。引き続きポリマーを再び同じ間隔で冷却する場合、このプロセスは理想的な場合には可逆的であり、かつ室温で再び反射波長の同一の初期値が得られる。本発明による化合物は、このような可逆的な挙動を示す。

#### 【0122】

有利に多層系の上に適用可能な第二の方法によれば、すでに重合した層または複合層は、例えば230℃で、または250℃で、窒素で満たしたオーブンへと運ばれ、かつ1時間後に再び出発温度（例えば20℃）に冷却し、ならびにそのスペクトルを測定する。このプロセスを、場合によりさらにもう一度繰り返す。試験の開始前の出発スペクトルと比較して、本発明による系の場合、反射率の低減も反射波長の推移も生じない。

### 【0123】

本発明を以下の実施例に基づき、かつ添付の図面を関連させながら詳細に説明する。その際、

図1は、本発明により使用される被覆装置の略図を示す。

### 【0124】

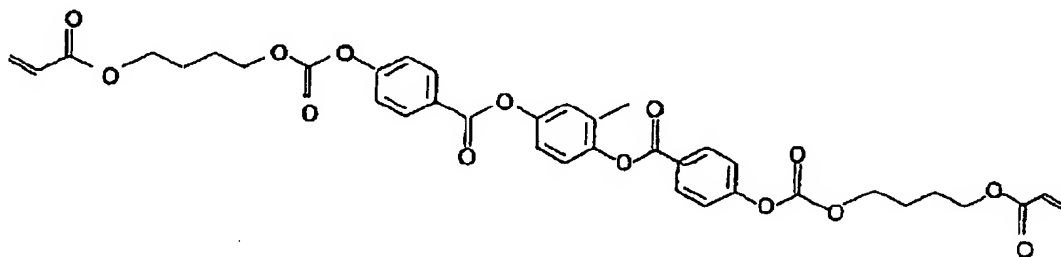
例1：流延可能な混合物の処方

主成分：

a) ネマチックな液晶（nemLC）：次の式の化合物：

### 【0125】

#### 【化42】

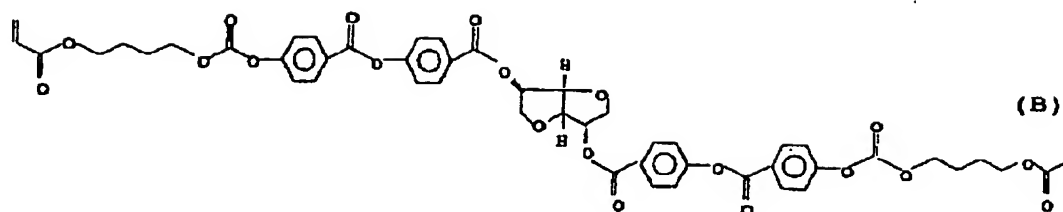


### 【0126】

b) キラルなねじり成分（ドーパント）（chirDot）：式（B）の化合物：

### 【0127】

#### 【化43】



## 【0128】

c) 流展剤: Byk 361

d) UV開始剤: Irgacure 369

## 【0129】

## 【表1】

処方

成分	量
NemLC	16.125 kg
chirDot	変動的, 下記を参照のこと
Byk 361	8 g
Irgacure	0.564 kg
THF	31 kg

総量: 約 48 kg

濃度 (Nemat): = 33,6 %

## 【0130】

調温装置および濾過装置を有する適切な攪拌容器中で、溶剤THFを、できる限り「新鮮」な、つまり過酸化物を含有していない状態で装入する。攪拌下にnemLCを添加し、次いで流展剤を添加する。30分間攪拌し、次いで40℃に加熱する。その際、全てが溶解する。場合により沈殿物をフィルターにより分離する。濾過後に、開始剤を添加する。

## 【0131】

所望の色彩調整後に応じて、THF中に予め溶解した相応する量のchirDotを添加する（ドーパントの溶液: THF中に溶解した10%のchirDot）。こうして被覆用の混合物が得られる。

## 【0132】

## 【表2】

表：chirDotの量およびその際に達成可能な色

番号 / nm	ドーパント 質量%	番号 / nm	ドーパント 質量%	番号 / nm	ドーパント 質量%
1 / 750	3.12	6 / 625	3.80	11 / 500	4.73
2 / 725	3.23	7 / 600	3.96	12 / 475	4.95
3 / 700	3.36	8 / 575	4.12	13 / 450	5.25
4 / 675	3.52	9 / 550	4.32	14 / 425	5.54
5 / 650	3.64	10 / 525	4.52	15 / 400	5.95

## 【0133】

この溶液を種々の被覆方法により適切な支持体、例えばPET、PPまたはポリアセテート上に施与することができる。

## 【0134】

## 例2：液晶ポリマーフィルムの製造

実質的にはPCT/EP98/05544に記載のとおり被覆を行う。このために、図1に略示した被覆装置を使用する。厚さ15 $\mu$ mを有するポリエチレンテレフタレートシート（PET-シート）（G）を、シートロール（F）から連続的に展開し、かつナイフコーターを用いて例1で製造した混合物で被覆した。流延速度は、10m/分であった（流延過圧0.3バール；ギャップ幅10 $\mu$ m）。乾燥器（C）中、60℃で乾燥を行った。乾燥したシートを冷却ロール（B）を介して案内しながら、UV装置（A）中でUV固定により層の硬化を行った。硬化したコレステル層をロール（D）に巻き取った。乾燥したコレステリックなポリマー層の厚さは、2.5 $\mu$ mであった。

## 【0135】

硬化したポリマーフィルムは支持体からはく離することができ、かつ引き続き従来の方法でさらに加工することができる。例えばもう一つのコレステリックなシートもしくは非コレステリックなシート上に積層させることができる；該フィルムを粉碎して顔料にし、これをバインダーに混入し、かつ本発明による光学素

子の製造のために、例えば噴霧、キャスト、プレスなどにより適切な支持体上に適用することもできる。さらに本発明により得られるコレステリックなシートは、片面もしくは両面に適切な保護層を積層してもよい。上記のその後の加工工程は、公知の方法に基づいており、特別な説明を必要としない。

【0136】

この例で製造したポリマーフィルムは、温度安定性を測定するための上記の方法で、その光学のおよび機械的特性の、測定可能な不可逆的な変化を示さない。

【図面の簡単な説明】

【図1】

本発明による光学素子を製造するための液晶材料のための被覆装置の略図を示す。

【図1】

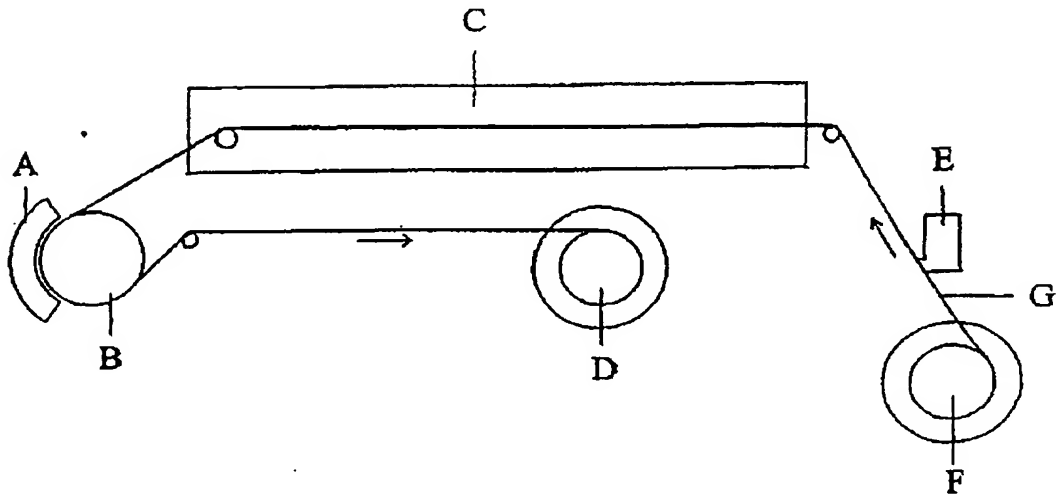


Fig. 1



【手続補正書】特許協力条約第34条補正の翻訳文提出書

【提出日】平成12年12月6日(2000.12.6)

【手続補正1】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】特許請求の範囲

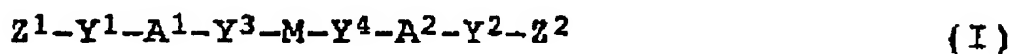
【補正方法】変更

【補正の内容】

【特許請求の範囲】

【請求項1】 色選択反射および偏光選択反射を有する光学素子を製造するための、一般式I:

【化1】



[式中、

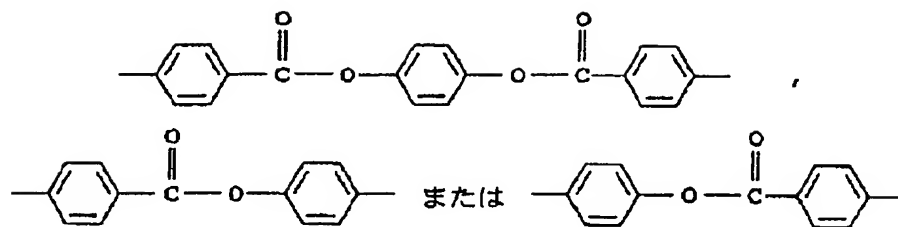
$Z^1$ 、 $Z^2$  は、相互に無関係に反応性で重合性の基を有する基を表し；

$Y^1 \sim Y^4$  は、相互に無関係に化学的な単結合、 $-O-$ 、 $-S-$ 、 $-O-CO-$ 、 $-CO-O-$ 、 $-O-CO-O-$ 、 $-CO-NR-$ 、 $-NR-CO-$ 、 $-O-CO-NR-$ 、 $-NR-CO-O-$ または $-NR-CO-NR-$ を表し、その際、基 $Y^3$ および $Y^4$ の少なくとも1つは $-O-CO-O-$ 、 $-O-CO-NR-$ 、 $-NR-CO-O-$ または $-NR-CO-NR-$ 表し、かつRは、 $C_1 \sim C_4$ -アルキルを表し；

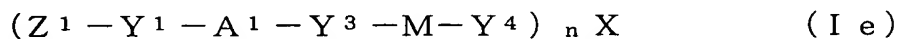
$A^1$ 、 $A^2$  は、相互に無関係に2～30個の炭素原子を有するスペーサを表し、該基中で炭素鎖はエーテル官能基中の酸素により、チオエーテル官能基中の硫黄により、または隣接していないイミノーもしくは $C_1 \sim C_4$ -アルキルイミノ基により中断されていてもよく；かつ

Mは、式：

【化2】



(式中、それぞれの環は、以下の基から選択される3つまでの同じか、または異なった置換基を有していてもよい：C<sub>1</sub>～C<sub>20</sub>-アルキル、C<sub>1</sub>～C<sub>20</sub>-アルコキシ、C<sub>1</sub>～C<sub>20</sub>-アルコキシカルボニル、C<sub>1</sub>～C<sub>20</sub>-モノアルキルアミノカルボニル、C<sub>1</sub>～C<sub>20</sub>-アルキルカルボニル、C<sub>1</sub>～C<sub>20</sub>-アルキルカルボニルオキシ、C<sub>1</sub>～C<sub>20</sub>-アルキルカルボニルアミノ、ホルミル、ハロゲン、シアン、ヒドロキシおよびニトロ)の基から選択されるメソゲン基を表す]の少なくとも1種の重合性液晶化合物の、式I e：



[式中、

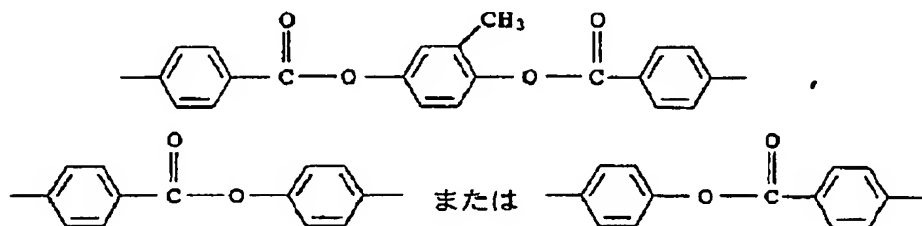
変項A<sup>1</sup>、Z<sup>1</sup>、Y<sup>1</sup>、Y<sup>3</sup>、Y<sup>4</sup>およびMは、上記のものを表し、

nは、1～6の数を表し；かつ

Xは、n個のキラルな基である]の少なくとも1種のキラルな化合物と組み合わせた使用。

【請求項2】 Mが、

【化3】



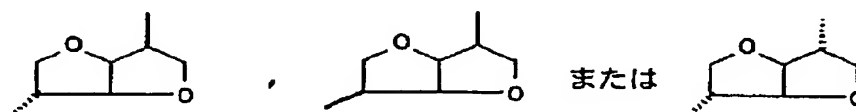
を表し、

Z<sup>1</sup>、Z<sup>2</sup>が、H<sub>2</sub>C=CH-を表し、かつ

A<sup>1</sup>、A<sup>2</sup> およびY<sup>1</sup>～Y<sup>4</sup> が上記のものを表す、請求項1記載の使用。

【請求項3】 nは2であり、Z<sup>1</sup> はH<sub>2</sub>C=CH-を表し、かつXは式：

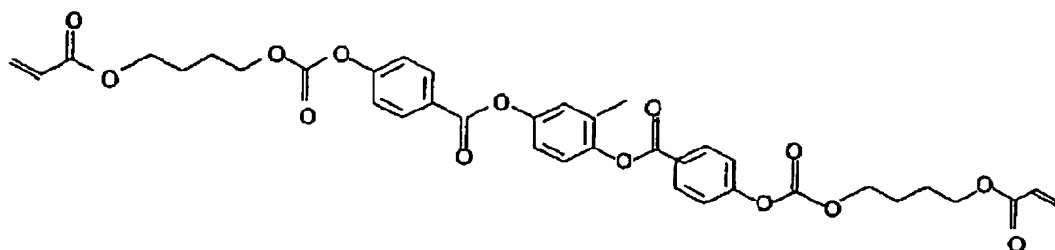
【化4】



のキラルな基を表し、かつA<sup>1</sup>、Y<sup>1</sup>、Y<sup>3</sup>、Y<sup>4</sup> およびMは、上記のものを表す、請求項1記載の使用。

【請求項4】 式：

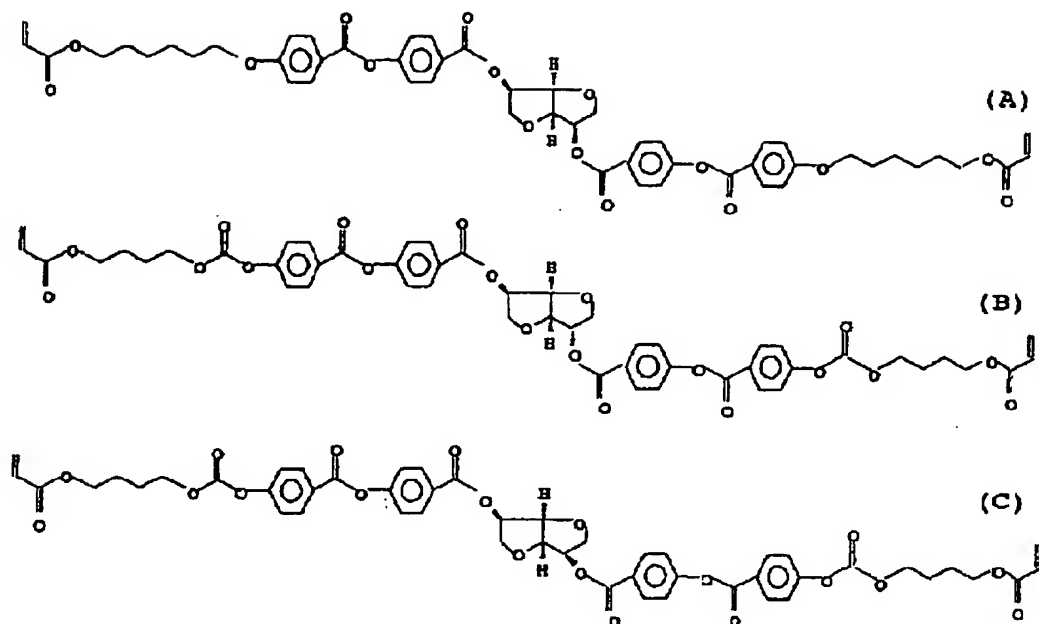
【化5】



の化合物の請求項2に記載の使用。

【請求項5】 以下の

【化6】



から選択されるキラルな化合物の請求項3または4記載の使用。

【請求項6】 式Iの非キラルな化合物対式I eのキラルな化合物のモル比が、1 : 0.01 ~ 1 : 0.25の範囲である、請求項1から5までのいずれか1項記載の使用。

【請求項7】 光学素子が温度安定性を有する、請求項1から6までのいずれか1項記載の使用。

【請求項8】 不活性ガス雰囲気中100℃以上の温度に加熱し、かつ引き続き当初の温度まで冷却した後の光学素子が、40nmよりも少ない反射最大値の波長推移を示す、請求項7記載の使用。

【請求項9】 請求項1から8までのいずれか1項記載の化合物を少なくとも1種使用して製造した光学素子。

【請求項10】 広域バンド偏光子または多層偏光子のような偏光子、カラーフィルター、リタレーションフィルム、鏡または補償板から選択される、請求項9記載の光学素子。

## 【国際調査報告】

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Info. on Application No <b>PCT/EP 99/10294</b>		
<b>A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER</b> <b>IPC 7 C09K19/20 C09K19/58 C09K19/38</b>		
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPO		
<b>B. FIELDS SEARCHED</b> Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) <b>IPC 7 C09K</b>		
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched		
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)		
<b>C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT</b>		
Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X, P	GB 2 330 139 A (BASF AG) 14 April 1999 (1999-04-14) page 2, line 14 - page 5, line 10 page 6; example 1 page 13 - page 16; examples 49-52	1-6
X	WO 97 00600 A (BASF AG ; MEYER FRANK (DE); SIEMENSMEYER KARL (DE); ETZBACH KARL HE) 9 January 1997 (1997-01-09) page 1, line 1 - line 41 page 16, line 20 - page 20, line 12 page 27, line 14 - line 46; examples 6-8 page 40, line 35 - line 40 page 42; claims 1-8, 17, 18	1-6, 10, 11
-/-		
<input checked="" type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of box C.		<input checked="" type="checkbox"/> Patent family members are listed in annex.
* Special categories of cited documents : "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance "E" earlier document but published on or after the international filing date "L" document which may throw doubt on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art. "Z" document member of the same patent family		
Date of the actual completion of the international search <b>25 May 2000</b>		Date of mailing of the international search report <b>05/06/2000</b>
Name and mailing address of the ISA European Patent Office, P.O. 5516 Patentan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 apo nl. Fax: (+31-70) 340-0016		Authorized officer <b>Boulon, A</b>

Form PCT/ISA/210 (second sheet) (July 1992)

page 1 of 2

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

 Int. Appl. No.  
PCT/EP 99/10294

## C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	DE 44 08 171 A (BASF AG) 14 September 1995 (1995-09-14) page 6, line 14 - line 25; examples 11, 55, 69, 78 claims 1-8, 15, 16	1-6, 10, 11
Y	DE 195 20 704 A (BASF AG) 12 December 1996 (1996-12-12) cited in the application page 9, line 20 - page 10, line 20; claims 1-11; examples 1, 2	1-6, 10, 11
Y, P	GB 2 328 436 A (BASF AG) 24 February 1999 (1999-02-24) page 25 page 30 page 38, line 13 - line 19	1-6, 10, 11
A	EP 0 747 382 A (BASF AG) 11 December 1996 (1996-12-11) claims 1, 10; examples 1, 2 & DE 19 52 660 A cited in the application	2, 4, 10, 11

1

Form PCT/ISA/210 (continuation of second sheet) (July 1992)

page 2 of 2

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

Info. on Application No.  
PCT/EP 99/10294

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
GB 2330139	A	14-04-1999	DE 19843724 A JP 11193287 A	15-04-1999 21-07-1999
WO 9700600	A	09-01-1997	DE 19532408 A EP 0847432 A JP 11513019 T	06-03-1997 17-06-1998 09-11-1999
DE 4408171	A	14-09-1995	CN 1143973 A DE 59500986 D WO 9624454 A EP 0749466 A JP 11513360 T US 5833880 A	26-02-1997 18-12-1997 14-09-1995 27-12-1996 16-11-1999 10-11-1998
DE 19520704	A	12-12-1996	EP 0750029 A JP 9020781 A US 5744067 A	27-12-1996 21-01-1997 28-04-1998
GB 2328436	A	24-02-1999	DE 19835730 A JP 11116538 A NL 1009835 C NL 1009835 A	25-02-1999 27-04-1999 22-06-1999 22-02-1999
EP 0747382	A	11-12-1996	DE 19520660 A JP 9031077 A	12-12-1996 04-02-1997

---

フロントページの続き

(72)発明者 ペーター シューマッハー  
ドイツ連邦共和国 マンハイム ヴァルト  
パルクダム 6  
Fターム(参考) 2H049 BA02 BA05 BA06 BA16 BA42  
BA43 BC09 BC22  
2H091 FA02 FA07 FA11 FB02